

احیای فتوکاتالیستی نیترات از محیط‌های آبی با استفاده از فرایند TiO_2/UV آلاینش شده با نقره

سعید پرستار^۱، سیمین ناصری^۲، امیرحسین محوی^۳، میترا غلامی^۴، امیرحسین جوادی^۵، سعیده همتی برجی^۶

نویسنده مسئول: تهران، میدان انقلاب، دانشگاه علوم پزشکی تهران، دانشکده بهداشت، گروه بهداشت محیط naserise@tums.ac.ir

پذیرش: ۹۱/۰۲/۰۹

دریافت: ۹۰/۱۲/۱۲

چکیده

زمینه و هدف: آلودگی منابع آب به نیترات یکی از مشکلات زیست محیطی در بسیاری از مناطق جهان است که باعث بیماری متهموگلوبینمیا شده و احتمالاً در بروز بیماری‌هایی از قبیل سرطان سیستم لنفاوی و سرطان خون نیز نقش دارد. بنابراین باید به کنترل و حذف آن از منابع آب اقدام نمود. با توجه به این که امروزه استفاده از نانو مواد در تصفیه آلاینده‌های محیط بسیار مورد توجه است، در این مطالعه حذف نیترات با استفاده از نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم غنی شده با نقره (Ag-TiO_2) و سنتز شده به روش هم‌رسوبی نوری و تحت تابش فرابنفش مورد مطالعه قرار گرفت. **روش بررسی:** غلظت‌های مورد بررسی نیترات در این تحقیق شامل سه غلظت 20 ، 50 و 100 mg/L در نظر گرفته شد. به منظور بررسی اثر غلظت نانو ذره Ag-TiO_2 در احیای نیترات از غلظت‌های $0/1$ ، $0/4$ ، $0/8$ و $1/2$ g/L نانو ذره استفاده شد. برای تعیین اثر pH نیز، سه میزان 5 ، 7 و 9 منظور شد. در این تحقیق هم‌چنین از نانو ذره Ag-TiO_2 در شرایط تاریکی و کاربرد پرتو فرابنفش به صورت جداگانه در حذف نیترات استفاده شد. هم‌چنین تاثیر حضور مداخله‌گرهای سولفات و کلراید نیز مورد مطالعه قرار گرفت. **یافته‌ها:** کارایی بهینه حذف نیترات ($95/5\%$) در شرایط غلظت 100 mg/L نیترات، pH اسیدی و غلظت $0/8$ g/L Ag-TiO_2 به دست آمد. تاثیر افزایش غلظت نانو ذره بر کارایی حذف نیترات، تا غلظت $0/8$ g/L مثبت بود ولی با افزایش غلظت نانو ذره به $1/2$ g/L کارایی حذف کاهش یافت. کارایی حذف نیترات در شرایط تابش فرابنفش به تنهایی، حداکثر 32% و در شرایط تاریکی حداکثر $23/3\%$ بود. این بررسی نشان داد که حضور یون‌های سولفات و کلراید در محیط آبی، کارایی حذف نیترات را کاهش می‌دهد. **نتیجه‌گیری:** نتیجه این بررسی نشان داد که نانوفتوکاتالیست Ag-TiO_2 کارایی مطلوبی در حذف نیترات از محیط‌های آبی دارد.

واژگان کلیدی: احیای فتوکاتالیستی، دی اکسید تیتانیوم غنی شده با نقره، نیترات، محیط آبی

- ۱- دانش آموخته کارشناسی ارشد بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران
- ۲- دکترای مهندسی شیمی، استاد دانشکده بهداشت و پژوهشکده محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی تهران
- ۳- دکترای بهداشت محیط، استادیار دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران
- ۴- دکترای بهداشت محیط، دانشیار دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران (پردیس الوند)
- ۵- دانش آموخته کارشناسی ارشد مواد، شناسایی و انتخاب مواد، پژوهشکده مهندسی جهاد کشاورزی
- ۶- کارشناس ارشد بهداشت محیط، پژوهشکده محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی تهران

مقدمه

آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی به نیترات یکی از مشکلات زیست محیطی در بسیاری از مناطق جهان و از جمله ایران است. نیترات به عنوان آخرین مرحله اکسیداسیون ترکیبات نیتروژن دار محسوب می‌شود که عامل بیماری متهموگلوبینمیا در نوزادان بوده و پتانسیل تشکیل ترکیبات سرطان‌زای نیتروزامین را افزایش می‌دهد که به عنوان یکی از شاخص‌های شیمیایی آلودگی آب به فاضلاب‌ها و پسماندهای جامد مورد توجه است (۱ و ۲). در بیماری متهموگلوبینمیا، نیترات باعث اختلال در سیستم تنفسی و کاهش اکسیژن خون نوزادان شده و این نارسایی باعث کبود شدن آنها می‌گردد. هم‌چنین غلظت بالای آن می‌تواند باعث سقط جنین در زنان شود. گزارشات نشان داده اند که غلظت بین ۱۹-۲۹ mg/L نیترات در طولانی مدت باعث سقط جنین در هشت زن در هند شده است (۳).

روش‌های متداول حذف نیترات از آب شامل تبادل یون، اسمز معکوس، دنیتریفیکاسیون زیستی و کاهش شیمیایی است. تبادل یون و اسمز معکوس که به طور گسترده نیز استفاده می‌شوند، غالباً نیازمند احیا یا تعویض بستر و تصفیه پساب‌های شور ثانویه تولیدی هستند. روش دنیتریفیکاسیون زیستی نیز نیازمند مراقبت زیاد و تامین سوسترای آلی است، علاوه بر این فرایندهای میکروبی عموماً آهسته و بعضاً در مقایسه با کاهش شیمیایی ناقص هستند (۴). بنابراین توسعه و تحقیق در مورد یک فرایند کاتالیستی که پیش‌بینی می‌شود که اقتصادی‌تر از روش‌های بیولوژیکی و فیزیکی شیمیایی و دارای مزایای اکولوژیکی باشد، ضروری است (۵).

فناوری نانو دارای پتانسیل‌های قابل توجهی برای جبران این قبیل کاستی‌هاست؛ این فناوری یا به طور مستقیم وارد عرصه حذف آلاینده‌ها، و کمک به شناسایی و اندازه‌گیری آنها می‌شود و یا به طور غیر مستقیم با ایجاد یک تغییر مسیر در فرایند حذف آلاینده و یا تغییر ماهیت آن شرایط را به نفع حذف یا کاهش آلاینده‌های مورد نظر فراهم می‌کند. اما به دلیل زمان طولانی و هزینه بالای فرایندها، تحقیقات برای ارایه روش‌های مناسب‌تر هم‌چنان در حال انجام است که از آن جمله می‌توان به تجزیه فتوکاتالیزوری (Photocatalytic Degradation) اشاره نمود. در تجزیه فتوکاتالیزوری، مواد آلوده‌کننده تحت

تاثیر تابش پرتو فرابنفش (UV) و در حضور ذرات اکسید فلزی نظیر دی اکسید تیتانیوم (TiO_2) و اکسید روی (ZnO) تجزیه می‌شوند (۶).

دی اکسید تیتانیوم بر روی بسیاری از آلاینده‌های محیط زیست موثر بوده و علاوه بر حذف، آنها را به محصولات سازگار با محیط زیست تبدیل می‌کند. این ترکیب با قیمت ارزان، بازده بسیار بالایی دارد و به دلیل امکان بازیافت، در فناوری‌های صنعتی جهت حذف آلاینده‌ها کاربرد دارد (۷). از سوی دیگر در کنار مزایای ذکر شده برای این ترکیب کاستی‌هایی مانند استفاده موثر کمتر از فوتون‌ها در مقایسه با نمونه‌های غنی شده TiO_2 با عناصر دیگر، بالا رفتن سرعت ترکیب مجدد الکترون‌ها و حفرات تولید شده به وسیله نور، و فعالیت در بازه محدود طول موج (کمتر از ۴۰۰ nm) در مورد آن مطرح است. بنابراین به منظور بهبود کارایی فتوکاتالیستی TiO_2 و گسترش بازه پرتو جذبی موثر آن به ناحیه نور مرئی و هم‌چنین جلوگیری از ترکیب مجدد الکترون - حفره، اصلاحاتی با استفاده از عملیات مختلف بر روی آن قابل انجام است که از میان آنها می‌توان به غنی کردن (Doping) فتوکاتالیست با یون‌های فلزی و غیر فلزی اشاره نمود (۸).

انتظار می‌رود که افزودن گروه‌های فلزی، که به صورت یک چاهک الکترون عمل می‌نمایند، جداسازی بار را بهبود دهد و نهایتاً تعداد الکترون‌هایی که به سطح می‌رسند تا واکنش اتفاق بیفتد، افزایش یابد. افزودن نقره به TiO_2 از هر دو نوع P25 و نوع Hombikat می‌تواند خصوصیات کاتالیستی را در آنها تقویت نماید (۹). در بین انواع فلزات در بحث غنی سازی، نشان داده شده است که جداسازی الکترون - حفره و انتقال بار در حضور نقره تقویت شده و شرایط را برای تحریک TiO_2 توسط نور مرئی آماده‌تر می‌کند. علاوه بر این، خاصیت باکتری‌کشی ترکیبات نقره، این نوع کاتالیست‌های غنی شده را برای کاربرد آنها در گندزدایی بسیار جذاب نموده است (۱۰). در طول این فرایند یک واکنش دو مرحله‌ای اتفاق می‌افتد: در آغاز تبدیل نیترات به نیتريت و سپس آمونیاک صورت می‌پذیرد (واکنش کاهش یا احیاء)، اما واکنش بعدی تبدیل آمونیاک به نیتروژن و هیدروژن است (واکنش اکسایش). واکنش احیاء (کاهش) در

آلاینده‌های محیط بسیار مورد توجه قرار گرفته است، در این مطالعه ابتدا نانو ذرات Ag-TiO_2 به وسیله روش هم‌رسوبی سنتز شد و سپس کارایی آن در شرایط تابش UV برای احیای نیترات به نیتروژن بررسی گردید؛ هم‌چنین تاثیر عواملی چون غلظت اولیه نیترات، pH محلول، غلظت فتوکاتالیست، مداخله‌گرها و میزان جذب نیترات روی کاتالیست در شرایط تاریکی مطالعه شد.

مواد و روش‌ها

ماده اولیه مورد نیاز این پژوهش از نوع TiO_2 تجاری Degussa 25 بود و Ag-TiO_2 در پژوهشکده مهندسی جهاد کشاورزی سنتز شد.

سنتز نانوکامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ با استفاده از روش هم‌رسوبی و مطابق مراحل ذکر شده در شکل ۱ انجام گرفت (۱۶). شکل ظاهری کاتالیست و هم‌چنین نسبت درصد اتمی (at%) نقره به تیتانیوم (Ag/Ti) با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive) مدل Seron Technology AIS-2100 تعیین گردید. جهت تعیین ساختار کریستالی کاتالیست از پراش سنج پرتو مدل X' Pert MPD استفاده شد. متوسط قطر ذرات نیز با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (Transmission Electron Microscopy (TEM)) مدل ZEISS-EM10C با ولتاژ کاری (Accelerating voltage) ۶۰ KV تعیین گردید. سطح ویژه Ag-TiO_2 توسط آنالیز Brunauer- Emmett- Teller (BET) با دستگاه مدل Autosorb 1 Quantachrome تعیین شد.

طبق دستورالعمل کتاب استاندارد متد آزمایشات آب و فاضلاب (۱۷) برای تهیه محلول با غلظت معین نیترات، از نیترات پتاسیم استفاده شد. مقدار مناسبی از محلول نیترات پتاسیم با آب مقطر رقیق شد تا غلظت مورد نیاز حاصل شود. بدین ترتیب محلول‌هایی با غلظت‌های معین تهیه شد و جذب نور آنها در برابر یک نمونه آب مقطر به عنوان شاهد، با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۲۲۰ nm و ۲۷۵ اندازه‌گیری گردید و منحنی کالیبراسیون رسم شد (۱۷). آزمایش‌های

مرحله اول به علت حضور اسید فرمیک (HCOOH) به عنوان رباینده حفره (Hole Scavenger) انجام می‌شود اما سرعت واکنش اکسایش ممکن است به تدریج به علت کاهش زیاد اسید فرمیک افزایش یابد. اسید فرمیک قادر به تشکیل رادیکال‌های کاهنده است که می‌تواند به واکنش احیاء کمک کند (۱۱).

فعالیت فتوکاتالیستی Ag-TiO_2 بستگی به نوع دی اکسید تیتانیوم مورد استفاده، درصد وزنی نقره، روش تهیه، دمای کلسیناسیون، نوع رباینده حفره و غلظت آن دارد. برخی از روش‌های سنتز این نانوکامپوزیت شامل روش هم‌رسوبی (Photodeposition)، سل-ژل (Sol-gel)، هیدروترمال (Hydrothermal)، احیای نوری (Photoreduction) و ترسیب شیمیایی بخار (Chemical Vapor Deposition) است.

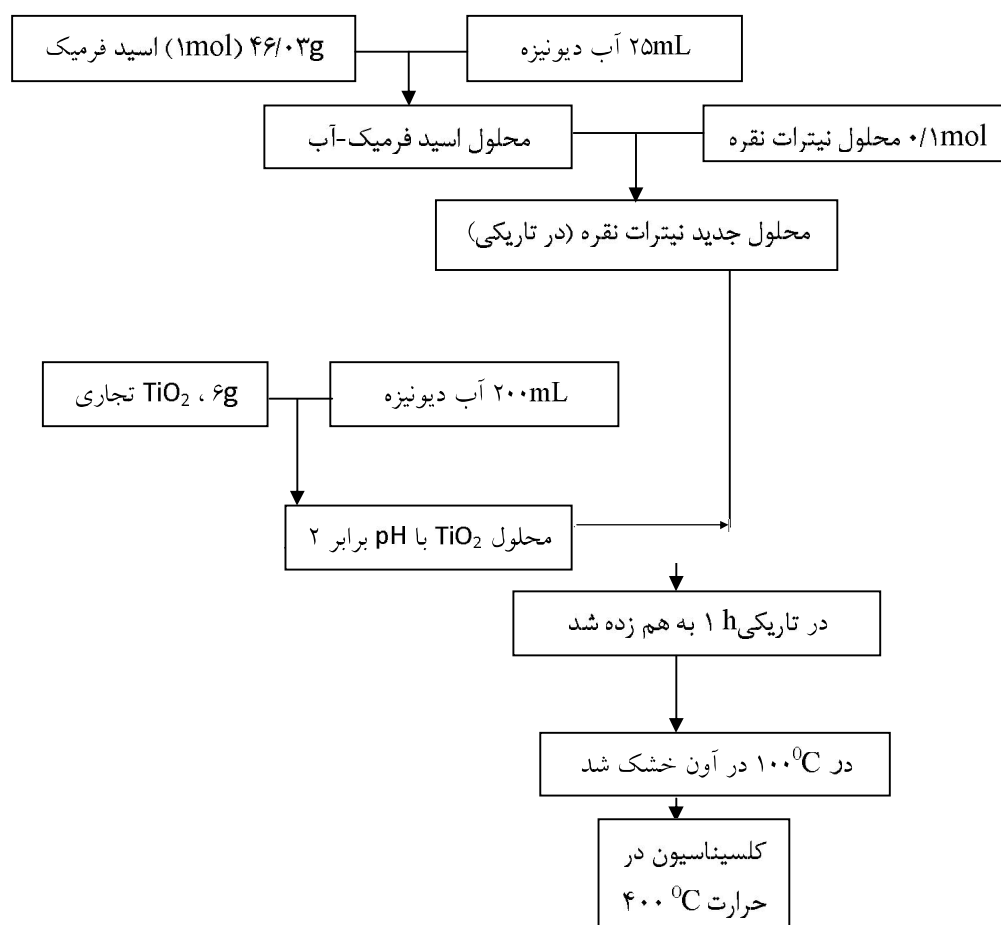
Swamiathan و همکاران در مطالعه خود در سال ۲۰۰۶ به این نتیجه رسیدند که وجود نقره در دی اکسید تیتانیوم باعث تقویت تجزیه رنگ‌های DR23 و DB53 می‌شود (۱۲). Tryba و همکاران نیز در تحقیقی که در سال ۲۰۱۰ روی حذف فنل و رنگ راکتیو سیاه انجام دادند به این نتیجه رسیدند که غنی‌سازی دی اکسید تیتانیوم با فلز نقره باعث افزایش کارایی حذف راکتیو سیاه و کاهش کارایی حذف فنل می‌شود (۱۳).

در مطالعه ای دیگر که توسط Shirzad Siboni و همکاران در سال ۲۰۱۰ انجام شد حذف فتوکاتالیستی کروم شش ظرفیتی با استفاده از فرایند فتوکاتالیستی UV/TiO_2 در سیستم ناپیوسته مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از انجام آزمایش‌ها مشخص ساخت که کارایی حذف کروم شش ظرفیتی با افزایش pH و غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی، کاهش می‌یابد. هم‌چنین مشخص شد که با افزایش زمان تماس و میزان دی اکسید تیتانیوم، کارایی حذف افزایش می‌یابد. نتایج مشخص کرد که با افزایش زمان تماس از ۱۵ به ۲۴۰ min در pH=۷، میزان دی اکسید تیتانیوم ۱ g/L و غلظت اولیه کروم ۱۵ mg/L، کارایی حذف از ۸۸/۴۷٪ به ۹۸/۹۱٪ افزایش می‌یابد (۱۴). مطالعه‌ای هم در سال ۲۰۱۱ در ایران که توسط Ghanbarian و همکاران روی حذف آلکیل بنزن سولفانات خطی با استفاده از نانو ذرات TiO_2 تحت تابش اشعه UV انجام شد نشان داد که در شرایط بهینه LAS ۹۹/۵٪ تجزیه شد (۱۵). با توجه به این که امروزه استفاده از نانو مواد در تصفیه

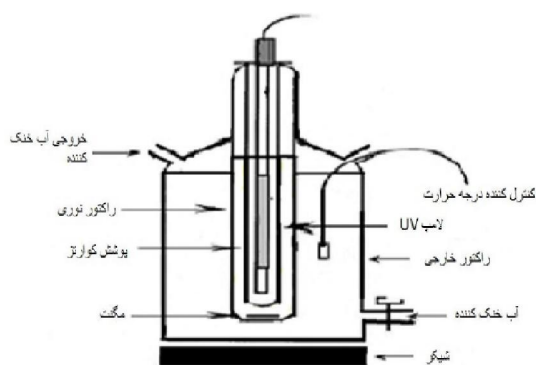
مورد بررسی قرار گرفت. در تنظیم pH نمونه‌ها از NaOH و ۰/۱ N، ۰/۱ و ۱ و HCl، ۰/۱ N و ۰/۱ استفاده گردید. هم‌چنین تاثیر مداخله‌گرهای سولفات و کلراید در غلظت‌های ۲۰۰ و ۳۰۰ mg/L در کارایی فرایند مورد مطالعه قرار گرفت. همه مواد آزمایشگاهی استفاده شده در این مطالعه از شرکت مرک خریداری شدند.

زمان‌های پرتوتابی در این تحقیق ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰ و ۱۸۰ در نظر گرفته شدند که در هر کدام از این زمان‌ها نمونه‌برداری صورت می‌گرفت. نمونه‌برداری از راکتور توسط یک پیپت ۲۰ mL انجام شد. به منظور جداسازی ذرات کاتالیست از محلول از سانتریفوژ با دور ۵۰۰۰ rpm به مدت ۲۰ min و سپس از فیلتر ۰/۲ μ استفاده شد و نیترات باقی‌مانده در محلول با روش اسپکترومتری (Perkin-Elmer Lambda 25-UV/Vis Spectrometer) در طول موج‌های ۲۲۰ nm

فتوکاتالیستی در یک راکتور شیشه‌ای استوانه‌ای شکل به حجم ۲ L حاوی ۱/۵ L نمونه و در آزمایشگاه شیمی گروه بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی تهران انجام شد. منبع تابش، یک لامپ فرابنفش (۱۲۵ W) به طول ۷ cm بود که در داخل غلاف کوارتز به ارتفاع ۳۰ cm و قطر ۵ cm محافظت می‌شد. شکل ۲ نمایی از راکتور مورد استفاده در این تحقیق را نشان می‌دهد. برای این که نمونه بهتر مورد تابش قرار گیرد و نور تابیده شده تلف نشود لامپ در مرکز ظرف در محلول قرار داده شد و راکتور شیشه‌ای در داخل کاغذ آلومینیومی پیچیده شد. با توجه به نمونه‌های آب برخی از منابع آبی کشور غلظت‌های مورد بررسی نیترات در این تحقیق شامل سه غلظت mg/L ۲۰، ۵۰ و ۱۰۰ در نظر گرفته شدند. به منظور تعیین مقدار بهینه نانو ذره Ag-TiO₂ در احیای نیترات از غلظت‌های g/L ۰/۱، ۰/۴، ۰/۸ و ۱/۲ نانوذره استفاده شد. و نیز ۵، ۷ و ۹ pH



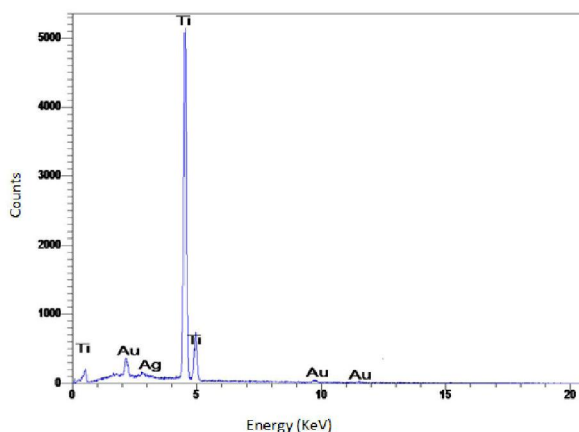
شکل ۱: مراحل روش سنتز Ag-TiO₂



شکل ۲: شماتیکی از راکتور فتوکاتالیستی مورد استفاده در این مطالعه

داده شده است. آنالیز انجام شده توسط SEM-EDX نشان داد که نسبت درصد وزنی (wt/%) و درصد اتمی (at/%) Ag به Ti به (Ag/TiO_2) به ترتیب برابر با ۰/۸۵ و ۰/۱۲ است. طیف‌های Au در این شکل مربوط به فلز طلاست که در آماده‌سازی نمونه برای آنالیز SEM به کار می‌رود. آنالیز TEM نشان داد که متوسط قطر ذرات $19/3 \text{ nm}$ بوده است (شکل ۵). همچنین نتایج حاصل از XRD (شکل ۶) نیز مشخص کرد که در Ag-TiO_2 ، ۶۲/۳٪ فاز روتایل (R) و ۳۷/۷٪ فاز آناتاز (A) وجود دارد (با توجه به این که فاز کریستالی ماده اولیه P25 TiO_2 Degussa ۱۰۰٪ آناتاز بود). نتایج حاصل از آنالیز BET نشان داد که با غنی‌سازی TiO_2 با فلز نقره، مساحت سطح Ag-doped TiO_2 نسبت به $\text{TiO}_2\text{-P25}$ افزایش می‌یابد. مساحت سطح $\text{TiO}_2\text{-P25}$ معادل $50 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$ و برای Ag-TiO_2 معادل $64/23 \text{ m}^2/\text{g}$ مشاهده و تعیین شد.

شکل ۷ تاثیر pH بر روند کاهش نیترات را در سه pH مختلف نشان می‌دهد. با توجه به این شکل مشاهده می‌شود که حداکثر و



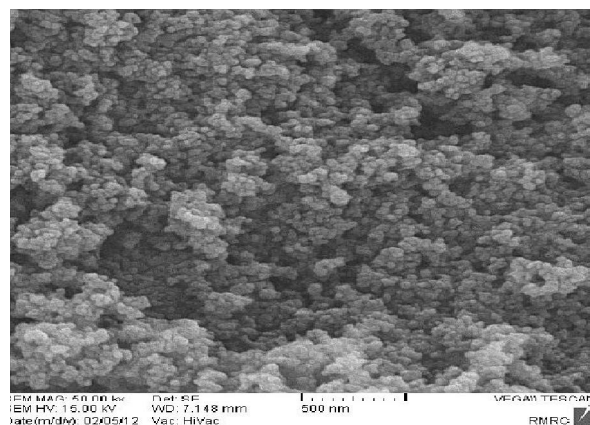
شکل ۴: طیف حاصل از SEM-EDX (با بزرگ‌نمایی برابر ۴۰۰۰)

و ۲۷۵ اندازه‌گیری شد. جهت اندازه‌گیری محصولات واسط نیتريت و آمونیوم به ترتیب از روش اسپکترومتری (Perkin-Lambda 25-UV/Vis Spectrometer Elmer) در طول موج 543 nm و دستگاه DR5000 استفاده شد (۱۷).

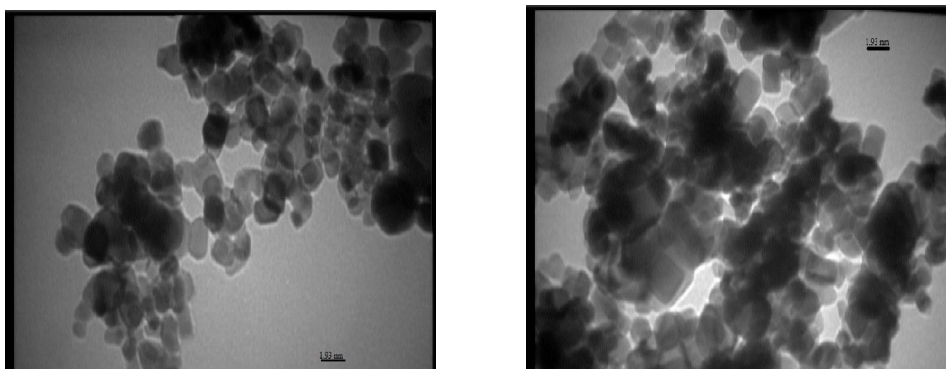
برای مقایسه کارایی فرایند در شرایط مختلف، نمونه‌ها در شرایط جداگانه تحت پرتو UV، نانو ذره Ag-TiO_2 و کاربرد هم‌زمان اشعه UV و نانو ذره قرار گرفت. به منظور تعیین تاثیر متغیرهای pH، زمان ماند، غلظت نانو ذره و غلظت اولیه نیترات بر کارایی فرایند $\text{Ag-TiO}_2/\text{UV}$ و همچنین تاثیر زمان ماند بر کارایی تابش UV، از آنالیز رگرسیون خطی ساده استفاده گردید. به منظور تجزیه تحلیل داده‌ها از نرم‌افزار SPSS16 استفاده شد.

یافته‌ها

در شکل‌های ۳ و ۴ به ترتیب تصویر و طیف به دست آمده از آنالیز SEM-EDX بر روی نانوذره Ag-doped TiO_2 نشان



شکل ۳: تصویر به دست آمده از SEM



شکل ۵: تصاویر به دست آمده از TEM

هم‌چنین حذف نیترات توسط لامپ فرابنفش به تنهایی در سه pH اسیدی، قلیایی و خنثی بررسی شد؛ نتایج نشان داد که در pH=۹ کارایی حذف به ۳۲٪ می‌رسد.

شکل ۱۱ مقایسه کارایی فرایندهای UV، Ag-TiO₂، Ag-TiO₂/UV در تاریکی و UV به تنهایی در غلظت ۱۰۰ mg/L نیترات را نشان می‌دهد، که براساس آن بالاترین کارایی در شرایط استفاده از Ag-TiO₂/UV حاصل شده است.

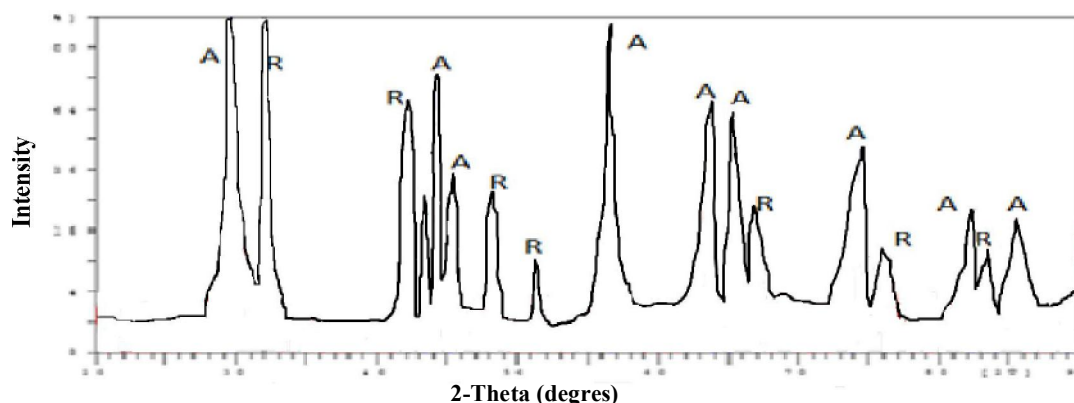
در شکل ۱۲ تاثیر حضور مداخله‌گرها بر کارایی حذف نیترات ارایه شده است. همان‌طور که در شکل ۱۲ مشخص است در دو غلظت ۲۰۰ و ۳۰۰ mg/L یون کلراید کارایی حذف نیترات به ترتیب ۹/۴٪ و ۱۱/۹٪ نسبت به حالت بدون حضور کلراید کاهش یافته است. هم‌چنین در دو غلظت ۲۰۰ و ۳۰۰ mg/L یون سولفات نیز به ترتیب ۲۲/۷٪ و ۲۲٪ کارایی حذف نیترات نسبت به حالت بدون سولفات کاهش یافته است.

حداقل کارایی فرایند در غلظت ۱۰۰ mg/L نیترات، به ترتیب در pH=۵ (۶۹/۲٪) و در pH=۹ (۵۹/۵٪) رخ داده است.

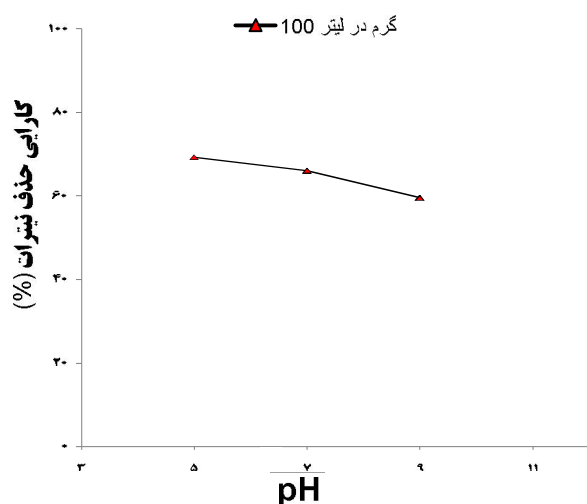
شکل ۸ تاثیر مقدار Ag-TiO₂ بر کارایی حذف نیترات را نشان می‌دهد. طبق این شکل با افزایش غلظت نانو ذره کارایی حذف افزایش می‌یابد، اما در غلظت ۱/۲ g/L نانو ذره، در زمان‌های بالاتر کارایی حذف نیترات کاهش می‌یابد.

نتایج ارایه شده در شکل ۹ اثر زمان پرتوتابی و تغییرات غلظت اولیه نیترات بر کارایی حذف توسط فرایند Ag-doped TiO₂/UV را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود با افزایش زمان پرتوتابی کارایی حذف نیترات افزایش و با افزایش غلظت نیترات کارایی حذف کاهش می‌یابد. بیشترین کارایی حذف (۸۴/۵٪) در غلظت ۲۰ mg/L در زمان ماند ۱۸۰ min مشاهده شد.

با توجه به شکل ۱۰ غلظت نیترات در طول واکنش کاهش و غلظت نیتريت و آمونیوم به عنوان محصولات واسطه (که در آغاز صفر بوده است) ابتدا افزایش و سپس کاهش یافته است.



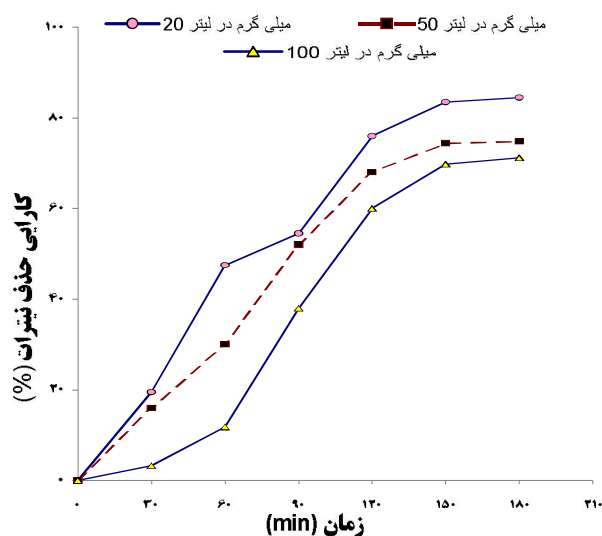
شکل ۶: الگوی پراش اشعه ایکس (2-Theta-Scale)



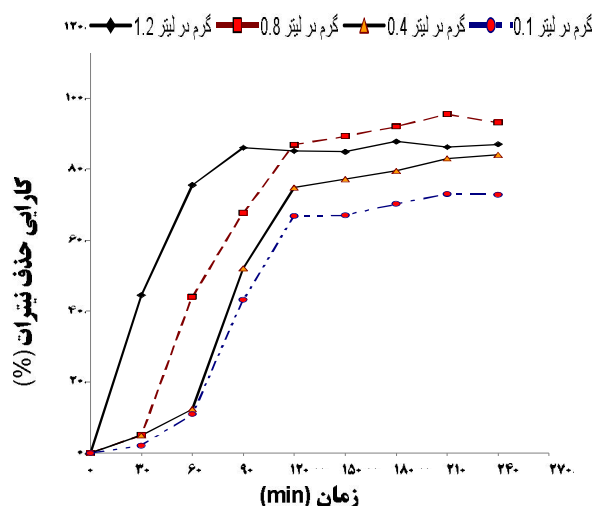
شکل ۷: تاثیر pH بر روند کاهش نیترات در $C_0 = 100 \text{ mg/L}$ در فرایند $\text{Ag-TiO}_2/\text{UV}$ ، $t = 120 \text{ min}$ ، $\text{Ag-TiO}_2 = 0.1 \text{ g/L}$

نسبت اتمی به کار رفته Ag به Ti جهت سنتز Ag-doped TiO_2 مطابقت دارد.

تحقیقات بسیاری نشان داده‌اند که عمل فتوکاتالیستی در دی اکسید تیتانیوم تابعی از فاز بلوری و اندازه دانه‌ها است. خاصیت فتوکاتالیستی فاز آناتاز بسیار بیشتر از فاز روتایل است. ترکیب فاز آناتاز با فاز روتایل به نسبت چهار به یک دارای خاصیت فتوکاتالیستی به مراتب بهتری در مقایسه با فاز آناتاز خالص است (۱۸). در این مطالعه، در طول عملیات غنی‌سازی



شکل ۹: تاثیر غلظت نیترات در فرایند $\text{Ag-TiO}_2/\text{UV}$ ، $\text{pH} = 5$ ، $\text{Ag-TiO}_2 = 0.1 \text{ g/L}$

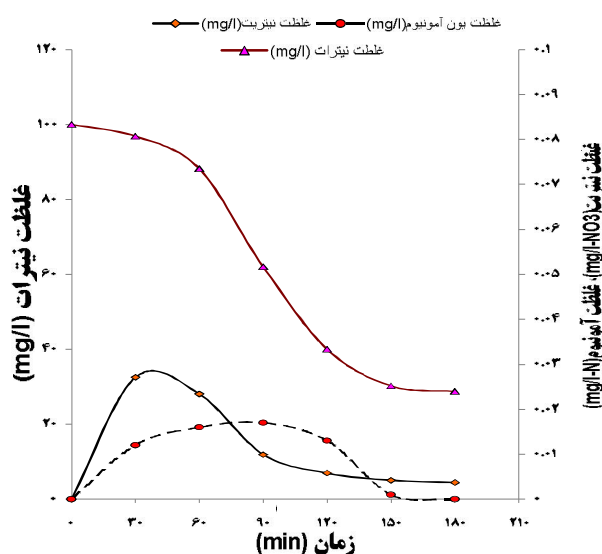


شکل ۸: تاثیر مقدار نانو ذره بر کاهش نیترات در فرایند $\text{Ag-TiO}_2/\text{UV}$ ، $\text{pH} = 5$ ، $C_0 = 100 \text{ mg/L}$

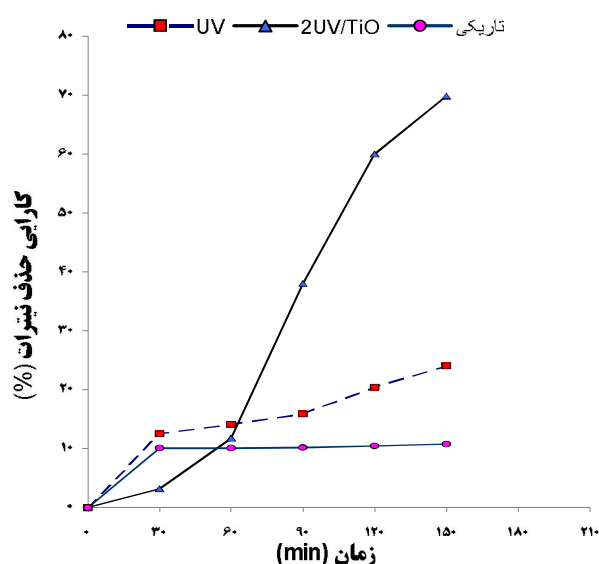
بحث

نتایج BET، XRD، TEM، SEM-EDX و BET به دست آمده از نانوفتوکاتالیست Ag-doped TiO_2

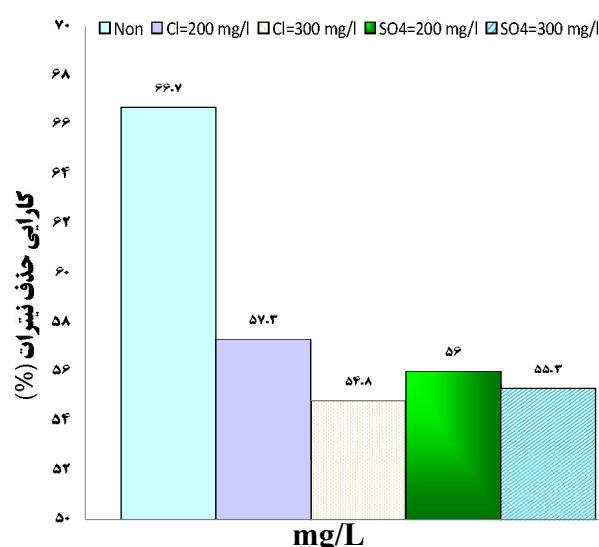
آنالیز TEM نشان داد که متوسط اندازه قطر ذرات Ag-doped TiO_2 سنتز شده کمتر از 19.3 nm بوده است. این نتیجه نشان می‌دهد که عمل غنی‌سازی TiO_2 با نقره اندازه ذرات را از 21 nm به 19.3 nm کاهش داده است. آنالیز SEM-EDX نشان داد که درصد وزنی (wt/%) و درصد اتمی (at/%) Ag به Ti در نانوذره، به ترتیب برابر با 0.12 و 0.85 بوده است. نتایج حاصل با



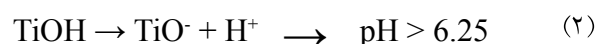
شکل ۱۰: روند کاهش نیترات و تولید مواد واسطی در فرایند $\text{Ag-TiO}_2/\text{UV}$ ، $\text{pH} = 5$ ، $\text{Ag-TiO}_2 = 0.1 \text{ g/L}$ ، $C_0 = 100 \text{ mg/L}$



شکل ۱۱: مقایسه کارایی فرایند Ag-TiO₂/UV در شرایط تاریکی و UV به تنهایی: ۱۱۰ mg/L C₀, pH=۵, Ag-TiO₂= ۰/۱ g/L



شکل ۱۲: مقایسه وجود مداخله‌گرهای سولفات و کلراید در دو غلظت و عدم وجود مداخله‌گرها در محلول: t=۱۲۰ min, Ag-TiO₂= ۰/۱ g/L, pH=۵, C₀= ۱۰۰ mg/L



خصوصیات جذب کاتالیست‌ها می‌تواند به مقدار زیادی در مقادیر مختلف pH تغییر کند. در یک محیط اسیدی یون‌های H⁺ روی سطح TiO₂ جذب می‌شوند. الکترون‌های تولید شده می‌توانند به وسیله H⁺ جذب شده و با تشکیل H_{ads}⁰ (که قادر به احیای نیترات است) حذف شوند. هم‌چنین، ساختارهای دی اکسید تیتانیوم با بار مثبت، آنیون‌های نیترات و فرمیک را به لایه استرن سطح کاتالیست می‌رسانند و در سایت‌های فعال به آسانی جذب می‌کنند. اما با افزایش pH، تعداد سایت‌های با بار منفی افزایش می‌یابد. از آنجا که سایت‌های منفی روی سطح فتوکاتالیست نمی‌توانند در جذب آنیون‌های نیترات موثر باشند، در نتیجه افزایش pH با کاهش توانایی احیای نیترات توسط فتوکاتالیست همراه خواهد بود. Ranjit و همکارش نیز در مطالعه‌ای روی تبدیل نیترات و نیتريت به نیترژن با M-TiO₂، pH بهینه را در محدوده ۵-۶ به دست آوردند (۱۱ و ۲۰).

تأثیر بارگذاری Ag-TiO₂ در حذف نیترات

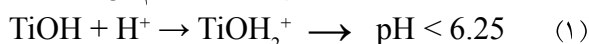
علت این که در آغاز با افزایش مقدار نانوذره کارایی حذف افزایش یافته و بعد کاهش می‌یابد اینست که در ابتدا با افزایش غلظت نانو ذره، تعداد فوتون‌های جذب شده بیشتر می‌شود و در نتیجه تعداد سایت‌های فعال شده و در دسترس نیز افزایش یافته و تعداد مولکول‌های نیترات جذب شده نیز بیشتر خواهد

دی اکسید تیتانیوم با نقره، فاز ماده تغییر می‌کند. نانو ذره TiO₂ P25 مصرفی تنها دارای فاز کریستالی آناتاز بود، اما بر اساس آنالیز XRD مشخص شد که بعد از عمل غنی‌سازی، فاز کریستالی روتایل هم تولید شده است. در حقیقت، در فرایند کلسیناسیون با بالا رفتن دما، فاز نیمه پایدار آناتاز در یک استحاله به فاز پایدار روتایل تغییر حالت می‌دهد (۱۹). در این مطالعه با توجه به نتایج BET، سطح ویژه Ag-TiO₂ برابر ۶۴/۲۳ m²/g به دست آمد که در مقایسه با سطح ویژه TiO₂ P25 (که ۵۰ ± ۱۵ m²/g بود) افزایش یافته است.

تأثیر pH در کارایی حذف نیترات با فرایند Ag-TiO₂/UV

در این مطالعه از سه سطح pH اسیدی، خنثی و قلیایی (۵، ۷ و ۹) استفاده شد؛ همان گونه که در شکل ۷ نشان داده شده است در pH اسیدی میزان کارایی حذف نیترات نسبت به خنثی و بازی بیشتر بوده است. روند کاهش کارایی تجزیه در سه pH به صورت زیر به دست آمد:

pH قلیایی (>۷/۹) > pH خنثی (>۷/۸۲) > pH اسیدی
دلیل کارایی بالاتر فرایند در شرایط pH اسیدی را می‌توان به این صورت بیان نمود که در محلول واکنش بر روی سطح TiO₂ تیتانول (TiOH) حضور دارد که ترکیبی آمفوتریک است و در یک تعادل اسید- باز واکنش‌های زیر انجام می‌شوند:



با پیشرفت واکنش غلظت آمونیاک سریعاً افزایش می‌یابد و pH محلول نیز متناسب با آن بالا می‌رود. بعد از یک دوره مشخص واکنش، غلظت آمونیاک به آرامی کاهش پیدا می‌کند. در این واکنش‌ها در واقع یک واکنش دو مرحله‌ای اتفاق می‌افتد. در ابتدا تبدیل نیتрат به نیتريت و سپس آمونیاک صورت می‌گیرد، اما تبدیل بعدی آمونیاک به نیتروژن و هیدروژن شامل برخی واکنش‌های اکسایش است. در این آزمایشات واکنش کاهش (احیاء) در مرحله اولیه به علت حضور اسید فرمیک به عنوان رباينده حفره غالب شده اما واکنش اکسیداسیون ممکن است به تدریج به علت کاهش زیاد اسید فرمیک افزایش یابد (که برای تبدیل آمونیاک به گاز نیتروژن مطلوب است). بنابراین با گذشت زمان واکنش و مصرف اسید فرمیک، غلظت آمونیاک کمتر می‌شود.

اثر تابش فرابنفش

پرتو فرابنفش در طول موج کمتر از ۳۵۵ nm می‌تواند نیترات را جذب کند. Ranjit و همکاران (۲۰) نیز در مطالعه‌ای که در سال ۱۹۹۷ روی حذف نیتروژن از فاضلاب به وسیله پرتو فرابنفش انجام دادند به این نتیجه رسیدند که کارایی تبدیل نیترات به نیتريت توسط پرتو فرابنفش به بیش از ۹۵٪ هم رسیده است و نیز تبدیل نیترات به نیتريت توسط پرتو فرابنفش در pH بالاتر بیشتر بوده است. اما با توجه به این که ۱۲۵ W دوز بالایی محسوب می‌شود و این کارایی حذف برای نیترات کافی نیست و نیز با توجه به مشکلاتی که استفاده از لامپ‌های با دوز بالا به ویژه در زمان‌های طولانی دارد (نظیر لزوم استفاده از دستگاه‌های خنک‌کننده) لازم است که استفاده هم‌زمان از پرتو فرابنفش و یک فتوکاتالیزت مورد نظر قرار گیرد.

استفاده از Ag-TiO₂ در تاریکی

با توجه به شکل ۱۱ می‌توان گفت که بعد از گذشت ۳۰ min، تعادل جذب آلاینده اتفاق می‌افتد و بعد از آن تغییرات کمتری رخ می‌دهد. طبق این شکل کارایی بالایی در این شرایط مشاهده نمی‌شود.

تأثیر مداخله‌گرهای سولفات و کلراید

با توجه به شکل ۱۳، علت کاهش کارایی حذف در نمونه‌های دارای یون‌های سولفات و کلراید نسبت به نمونه‌های بدون سولفات و کلراید این است که آنیون‌ها به صورت رقابتی، با نیترات در جذب بر سطح کاتالیزت، عمل می‌کنند (۱۳).

شد (۲۳-۲۱). کارایی حذف نیترات در غلظت ۱/۲ g/L کمتر از غلظت ۰/۸ g/L است. علت آن افزایش کاتالیزت است که می‌تواند با افزایش کدورت محلول و کاهش نفوذ نور همراه شود و پراکندگی نور از سطح نانو ذرات نیز افزایش می‌یابد. به این ترتیب حجم فعال شده نوری کاهش می‌یابد (۲۱-۱۹ و ۲۴) و در نتیجه مقدار کمی از سوسپانسیون Ag-TiO₂ فعال می‌شود. Yang و همکاران نیز در سال ۲۰۰۸ نشان دادند که در تجزیه پاراستامول (Paracetamol) در محیط آبی با استفاده از فتوکاتالیزت TiO₂، با افزایش مقدار کاتالیزت نفوذ نور در محلول کاهش می‌یابد و هم‌چنین کلوخه شدن و انباشتگی و ته‌نشینی کاتالیزت اتفاق می‌افتد (۲۱). این نتیجه مشابه نتیجه به دست آمده از مطالعه Guo و همکاران در سال ۲۰۰۶ بود که تجزیه فنل توسط نانوفتوکاتالیزت TiO₂ را در فاضلاب بررسی و مشاهده نمودند که با افزایش غلظت TiO₂ روند تجزیه به دلایل مذکور کاهش می‌یابد (۲۵). بنابراین در این مطالعه مقدار ۰/۸ g/L به عنوان مقدار بهینه برای انجام آزمایش تعیین گردید.

تأثیر غلظت اولیه نیترات در کارایی حذف نیترات

با توجه به شکل ۹ مشاهده شد که با افزایش غلظت نیترات کارایی حذف آن افزایش می‌یابد. دلیل این امر را می‌توان به جذب بخشی از پرتو تابش توسط نیترات (و یا نیتريت حاصل) جستجو نمود. بنابراین، نیتريت (نیترات) به عنوان یک فیلتر نوری در طول موج‌های کمتر از ۳۵۵ nm عمل می‌کند (۲۰). Damodar و همکاران در مطالعه‌ای که در سال ۲۰۰۸ بر روی رنگ‌های آزو انجام دادند به این نتیجه رسیدند که در غلظت‌های بالاتر آلاینده، غلظت ترکیبات واسط حاصل از تجزیه آلاینده افزایش می‌یابد؛ این امر منجر به افزایش جذب فوتون توسط آلاینده و ترکیبات واسط حاصل می‌شود که در نتیجه آن انرژی مورد نیاز برای تولید رادیکال‌های هیدروکسیل کاهش می‌یابد (۲۶) و شیب کارایی حذف نیترات از ۱۲۰ min به بعد در طول واکنش کم می‌شود که ممکن است به علت مصرف اسید فرمیک به عنوان رباينده حفره و نیز پر شدن سایت‌های فعال در طول واکنش باشد.

کاهش نیترات و تولید یون‌های نیتريت و آمونیاک

در شروع واکنش غلظت نیترات کاهش می‌یابد، اما فقط یک مقدار ناچیزی از نیتريت و آمونیاک در محلول ظاهر می‌شود.

نتایج آنالیز آماری

بررسی‌های آماری نشان داد که ضریب α برای متغیر زمان ماند در هر دو فرایند $\text{Ag-TiO}_2/\text{UV}$ و UV به تنهایی، کمتر از 0.05 ($\alpha < 0.05$) است و بنابراین رگرسیون معنی‌دار است. اما در مورد سایر متغیرهای مستقل ضریب α بالاتر از 0.05 ($\alpha > 0.05$) است. می‌توان گفت که رگرسیون برای آزمون برازندگی (Fitting) داده‌ها مناسب نیست. با وجود این، ضریب تعیین چندگانه تعدیل یافته (R^2) در این موارد مخصوصاً در متغیرهای pH، زمان ماند و Ag-TiO_2 بالاست و این نشان می‌دهد که درصد زیادی از تغییرات کل در کارایی حذف نیترات به وسیله خط رگرسیون توصیف می‌گردد.

نتیجه‌گیری

مهم‌ترین نتایجی که از این پژوهش به دست آمد به شرح زیر است:

از بین مراحل انجام شده، استفاده از نانو ذره در شرایط تاریکی و پرتو فرابنفش به تنهایی برای حذف نیترات کارایی زیادی ندارند اما به نظر می‌رسد که استفاده از فرایند $\text{Ag-TiO}_2/\text{UV}$ کارایی نسبتاً خوبی در حذف نیترات دارد. در غلظت‌های پایین نیترات جهت کاهش هزینه می‌توان از غلظت پایین نانوذره استفاده کرد ولی در غلظت‌های بالاتر نیترات با استفاده از غلظت 0.8 g/L نانو ذره می‌توان به کارایی مناسب‌تری از حذف نیترات دست یافت. همچنین استفاده از این فرایند برای آبهای با pH اسیدی کارایی بیشتری خواهد داشت. در کاربرد این روش در مقیاس بزرگ، جداسازی و بازیافت ذرات کاتالیست از آب تصفیه شده فرایندی زمان‌بر و هزینه‌بر است. علاوه بر این عمق نفوذ پرتو UV به خاطر جذب شدید آن توسط ذرات کاتالیست کاهش می‌یابد و این مشکل در صورت ممکن با غیر متحرک کردن ذرات کاتالیست بر روی سطوح نگه‌دارنده مناسب می‌تواند بهبود یابد.

یون‌های سولفات و کلراید اضافه شده به محلول نیز کارایی حذف نیترات را کاهش داد. بررسی که در این مطالعه روی مواد واسط تولیدی انجام گرفت نشان داد که یون‌های نیتريت (3 mg/L-NO_2) و آمونیوم (0.5 mg/L-N) کمتر از حد مجاز

آب آشامیدنی تولید شده‌اند اما بهتر است مطالعات بیشتری در این زمینه صورت گیرد.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل پایان نامه با عنوان "بررسی کارایی فرایند اکسیداسیون پیشرفته $\text{Ag-doped TiO}_2/\text{UV}$ در حذف نیترات از محلول‌های آبی"، مصوب دانشگاه علوم پزشکی و خدمات درمانی تهران در سال ۹۰-۸۹ است که با حمایت دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی، درمانی تهران اجرا شده است. بدین وسیله از گروه فناوری نانو پژوهشکده مهندسی جهاد کشاورزی که در تهیه نانوفتوکاتالیست دی اکسید تیتانیوم غنی شده با نقره از این پژوهش حمایت کردند، سپاس‌گزاری می‌گردد.

منابع

1. WHO. Guideline for Drinking Water Quality. 2nd ed. Geneva: World Health Organization; 1998.
2. AWWA. Water Quality and Treatment. 4th ed. American Water Works Association; 1990.
3. Nolen Bernard T. Relating nitrogen sources and aquifer susceptibility to nitrate in shallow ground water of the United States. Journal of Ground Water. 2001;39(2):290-9.
4. Kapoor A, Viraraghavan T. Nitrate removal from drinking water-review. Journal of Environmental Engineering. 1997;123(4):371-80.
5. Choe S, Chang YY, Hwang KY, Khim J. Kinetics of reductive denitrification by nanoscale zero-valent iron. Chemosphere. 2000;41(8):1307-11.
6. Rahmani AR, Samadi MT, Enayati Movafagh A. Investigation of photocatalytic degradation of phenol by UV/TiO_2 process in aquatic solutions. Journal of Research in Health Sciences. 2009;8(2):48-51.
7. Nazari R, Ebrahimie Tajabadi M. Titanium dioxide nanoparticles and applications in remediation of environmental pollutants. Proceeding of 4th Islamic Republic of Iran's National Biotechnology Conference; Kerman, Iran; 2005.
8. Hemmati Borji S, Nasser S, Nabizadeh R, Mahvi AH,

- Javadi AH. Photocatalytic degradation of phenol in Aqueous Solutions by Fe(III)-doped TiO₂/UV Process. *Journal of Health & Environment*. 2011;3(4):369-380 (in Persian).
9. Sa J, Agüera CA, Gross S, Anderson JA. Photocatalytic nitrate reduction over metal modified TiO₂. *Journal of Applied Catalysis B: Environmental*. 2009;85(3-4):192-200.
10. Van Grieken R, Marugan J, Sordo C, Martinez P, Pablos C. Photocatalytic inactivation of bacteria in water using suspended and immobilized silver-TiO₂. *Journal of Applied Catalysis B: Environmental*. 2009;93(1-2):112-8.
11. Rengaraj S, Li XZ. Enhanced photocatalytic reduction reaction over Bi³⁺-TiO₂ nanoparticles in presence of formic acid as a hole scavenger. *Chemosphere*. 2007;66(5):930-8.
12. Sobana N, Muruganadham M, Swaminathan M. Nano-Ag particles doped TiO₂ for efficient photodegradation of direct azo dyes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2006;258 (1-2): 124-32.
13. Tryba B, Piszcz M, Morawski AW. Photocatalytic and self-cleaning properties of Ag-doped TiO₂. *Journal of Open Materials Science*. 2010;4(2):5-8.
14. Shirzad Siboni M, Samadi MT, Rahmani A, Khataee A, Bordbar M, Samarghandi MR. Photocatalytic removal of hexavalent chromium and divalent nickel from aqueous solution by UV irradiation in the presence of titanium dioxide nanoparticles. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2010;3(3):261-70 (in Persian).
15. Ghanbarian M, Nabizadeh R, Mahvi AH, Nasser S, Naddafi K. Photocatalytic degradation of linear alkyl benzene sulfonate from aqueous solution by TiO₂ nanoparticles. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2011;8(4):309-16 (in Persian).
16. Behnajadi MA, Modirshahla N, Shokri M, Rad B. Enhancement photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles by silver doping: Photodeposition versus liquid impregnation methods. *Global Nest Journal*. 2008;10(1):1-7.
17. APHA. AWWA. WEF. APHA. Standard Methods for the Examination of Waters and Wastewaters. 21st ed. Washington, DC: American Public Health Association (APHA); 2005.
18. Shaygani Madad M, Jaleh B, Ashrafe Gh. The effect of thermal operation and particle size on TiO₂ nanoparticle phase changes. *Majlesi Journal of Materials Engineering*. 2011;4(4):51-7.
19. Li Y, White TJ, Lim SH. Low temperature synthesis and microstructural control of titania nano-particles. *Journal of Solid State Chemistry*. 2004;177(4-5):1372-81.
20. Ranjit KT, Viswanathan B. Photocatalytic reduction of nitrite and nitrate ions to ammonia on M/TiO₂ catalysts. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 1997;108(1):73-8.
21. Yang L, Yu LE, Ray MB. Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO₂ photocatalysis. *Water Research*. 2008;42(13):3480-8.
22. Mahvi AH, Ghanbarian M, Nasser S, Khairi A. Mineralization and discoloration of textile wastewater by TiO₂ nanoparticles. *Desalination*. 2009;239(1-3):309-16.
23. Sobczynski A, Duczmal L. Photocatalytic destruction of catechol on illuminated titania. *Journal of Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. 2004;82(2):213-8.
24. Kashif N, Ouyang F. Parameters effect on heterogeneous photocatalysed degradation of phenol in aqueous dispersion of TiO₂. *Journal of Environmental Sciences*. 2009;21(4):527-33.
25. Guo Z, Ma R, Li G. Degradation of phenol by nanomaterial TiO₂ in wastewater. *Chemical Engineering Journal*. 2006;119(1):55-9.
26. Damodar RA, Swaminathan T. Performance evaluation of a continuous flow immobilized rotating tube photocatalytic reactor (irtpr) immobilized with TiO₂ catalyst for azo dye degradation. *Chemical Engineering Journal*. 2008;144:59-66.

Photocatalytic Reduction of Nitrate in Aqueous Solutions using Ag-doped TiO₂/UV Process

Saeed Parastar¹, *Simin Nasser¹, Amir Hossein Mahvi¹, Mitra Gholami¹, Amir Hossein Javadi², Saeedeh Hemmati¹

¹Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

² Institute of Engineering of Jihad Keshavarzi, Tehran, Iran

Received; 03 March 2011 Accepted; 28 May 2011

ABSTRACT

Background and Objectives: Pollution of water resources to nitrate is an environmental problem in many parts of the world. This problem possibly causes diseases such as methemoglobinemia, lymphatic system cancer and Leukemia. Hence, nitrate control and removal from water resources is necessary. Considering that application of nanomaterials in treatment of environmental pollutants has become an interesting method, in this research use of Ag-doped TiO₂ nanoparticles synthesized through photodeposition produced under UV irradiation was studied for removal of nitrate from aqueous solutions.

Materials and Methods: Three nitrate concentrations of 20, 50, and 100 mg/L were considered. In order to determine the effect of Ag-doped TiO₂ nanoparticles on nitrate removal, dosages of 0.1, 0.4, 0.8 and 1.2 g/L nanoparticles were used; pH range of 5-9 was also considered. The effect of Ag-doped TiO₂ nanoparticles both in darkness and under UV irradiation was studied. Moreover, the presence of chloride and sulfate anions on the system removal efficiency was investigated.

Results: The optimum performance of nitrate removal (95.5%) was obtained using nitrate concentration of 100 mg/L, in acidic pH and 0.8 g/L Ag-TiO₂. Increase of nanoparticle dosage up to 0.8 g/L, increased the removal efficiency, but for 1.2 g/L dosage of nanoparticles, the removal efficiency decreased. Maximum reduction performance without nanoparticles, under UV irradiation and under darkness conditions were 32% and 23.3% , respectively. In addition, we found that presence of sulfate and chloride anions in aqueous solution reduced efficiency of nitrate removal.

Conclusion: Results of this study showed that Ag-doped TiO₂ nanoparticles may be efficiently used for nitrate removal from aqueous solutions.

Keywords: Photocatalytic reduction, Ag-doped TiO₂, Nitrate, Aqueous solutions

*Corresponding Author: naserise@tums.ac.ir

Tel: +98 21 88989133, Fax: +98 21 88989133